

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333114

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int. Cl. ⁶

C01B 33/44

C08L101/00

識別記号

LTB

F I

C01B 33/44

C08L101/00

LTB

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全9頁)

(21) 出願番号

特願平7-163016

(22) 出願日

平成7年(1995)6月5日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 臼杵 有光

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

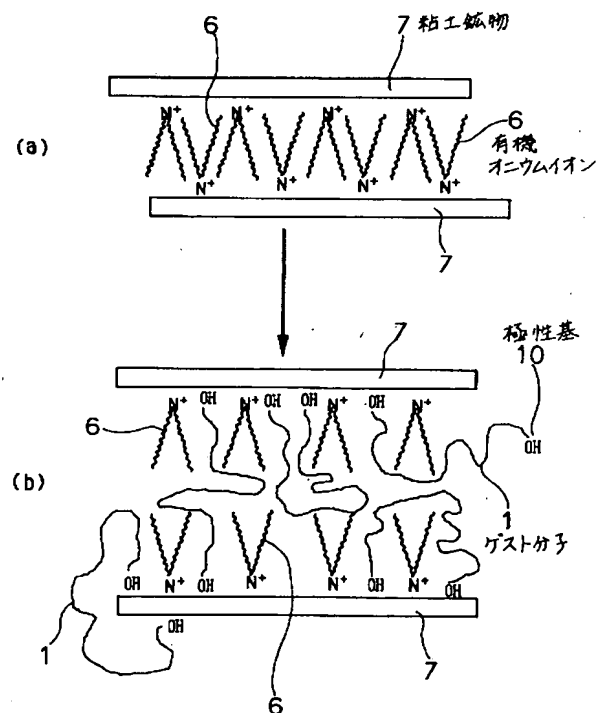
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 粘土複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 極性の低いポリマー中に粘土鉱物を分子レベルで分散させることにより、大きな層間距離を有し、膨潤した、粘土複合材料及びその製造方法を提供すること。

【構成】 炭素数6以上の有機オニウムイオン6がイオン結合して有機化された粘土鉱物7と、主鎖及び／又は側鎖に極性基を有し、分子長が有機オニウムイオンと同じかそれよりも大きいゲスト分子1とからなる。ゲスト分子は、少なくともその一部が粘土鉱物の層間に入り込んでおり、その極性基10は粘土鉱物と水素結合を形成している。ゲスト分子の分子量は100～100000であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数6以上の有機オニウムイオンがイオン結合することにより有機化された粘土鉱物と、主鎖及び／又は側鎖に極性基を有し、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも大きいゲスト分子とからなる粘土複合材料であって、上記ゲスト分子は少なくともその一部が粘土鉱物の層間に入り込んでおり、上記ゲスト分子の極性基は粘土鉱物と水素結合を形成していることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項2】 請求項1において、上記ゲスト分子は、直鎖状若しくは分岐状の構造のオレフィン又はパラフィン、あるいは、直鎖状若しくは分岐状の構造で且つ主鎖及び／若しくは側鎖中に芳香環を有するオレフィン又はパラフィンであることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記極性基は、水酸基、ハロゲン基、カルボキシル基、チオール基、エポキシ基、及びアミノ基のグループから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項において、上記粘土鉱物の層間には、上記ゲスト分子全量の10重量%以上が入り込んでいることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項において、上記ゲスト分子の分子量は100～100000であることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項において、上記粘土複合材料には、上記有機オニウムイオン或いはゲスト分子以外の合成樹脂が混合されていることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項7】 粘土鉱物を、炭素数6以上の有機オニウムイオンに接触させることにより、上記粘土鉱物と上記有機オニウムイオンとの間にイオン結合を形成して上記粘土鉱物を有機化し、次に、上記粘土鉱物を、主鎖或いは側鎖に極性基を有し、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも大きいゲスト分子に接触させることにより、上記粘土鉱物の層間に、上記ゲスト分子の少なくとも一部を入り込ませて、粘土鉱物との間に水素結合を形成することを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【請求項8】 請求項7において、上記粘土鉱物をゲスト分子に接触させるに当たっては、上記ゲスト分子を溶解した溶媒の中に、上記粘土鉱物を入れることにより行うことを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【請求項9】 請求項7において、上記粘土鉱物をゲスト分子に接触させるに当たっては、軟化又は熔融したゲスト分子の中に、上記粘土鉱物を入れることにより行うことを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、粘土複合材料に関するものであり、特に極性の低いポリマー中に粘土鉱物を分子レベルで分散させた、粘土複合材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来より、有機高分子材料の機械的特性を改良するために、粘土鉱物の添加、混合が検討されている。例えば、ナイロン、ビニル系高分子、エポキシなどの熱硬化性高分子、又はゴムに、粘土鉱物を分散させる方法がある（特開昭62-74957号公報、特開平1-198645号公報等）。これらは、粘土鉱物を有機オニウムイオンで有機化し粘土層間でモノマーの重合を開始させる方法、粘土鉱物を成長種に組み込む方法、或いは粘土鉱物を重合物と混練してポリマーを層間に入れる方法である。

【0003】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の粘土複合材料においては、粘土鉱物は、非極性ポリマーとなじみが悪い。そのため、粘土鉱物の層間に非極性ポリマーを入れて、層を拡張させるのは、容易ではない。そのため、非極性ポリマーに粘土鉱物を均一に分散させることは困難であった。

【0004】 かかる問題に対処するべく、非極性ポリマーであるポリオレフィンポリマーの末端或いは側鎖にオニウムイオンを導入して修飾ポリマーとなし、この修飾ポリマーを用いて粘土鉱物の有機化を行うことが考えられる（特開平1-198645号公報）。

【0005】 しかし、ポリオレフィン末端へのオニウム基の導入は、化学的に非常に困難であり、容易ではない。また、粘土鉱物の層間にポリオレフィンを1段階で進入させようとしたため、層の膨潤は十分ではなかった。また、Giannelisらによれば、主鎖若しくは側鎖に極性基のないポリスチレンを用いた場合には、層間にはポリスチレン分子が1層しか入ることができず、層間膨潤にも限界がある（E. P. Giannelisら、Chem. Mater. 5, 1694-1696 (1993)）。

【0006】 本発明はかかる従来の問題点を鑑み、極性の低いポリマー中に粘土鉱物を分子レベルで分散させることにより、大きな層間距離を有し、膨潤した、粘土複合材料及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】 本発明は、炭素数6以上の有機オニウムイオンがイオン結合することにより有機化された粘土鉱物と、主鎖及び／又は側鎖に極性基を有し、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも大きいゲスト分子とからなる粘土複合材料であって、上記ゲスト分子は少なくともその一部が粘土鉱物の層間に入り込んでおり、上記ゲスト分子の極性基は粘土鉱物と水素結合

を形成していることを特徴とする粘土複合材料にある。

【0008】本発明において最も注目すべきことは、有機オニウムイオンとイオン結合した粘土鉱物の層間の中に、水素結合性の極性基を有するゲスト分子を入り込ませていることである。

【0009】上記粘土鉱物は、炭素数6以上の有機オニウムイオンとイオン結合して有機化されている。炭素数が6未満の場合には、有機オニウムイオンの親水性が高まり、ゲスト分子との相溶性が低下する。上記有機オニウムイオンとしては、例えば、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、ラウリルアンモニウムイオン、オクタデシルアンモニウムイオン、ステアリルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジステアリルジメチルアンモニウムイオン、又はラウリン酸アンモニウムイオンを用いることができる。

【0010】粘土鉱物としては、ゲスト分子との接触面積が大きいものを用いることが好ましい。これにより、粘土鉱物の層間を大きく膨潤させることができる。具体的には、粘土鉱物の陽イオンの交換容量は、50～200ミリ等量/100gであることが好ましい。50ミリ等量/100g未満の場合には、オニウムイオンの交換が十分に行われず、粘土鉱物の層間を膨潤させることが困難な場合がある。一方、200ミリ等量/100gを越える場合には、粘土鉱物の層間の結合力が強固となり、粘土鉱物の層間を膨潤させることが困難な場合がある。

【0011】上記粘土鉱物としては、例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、スティブンスサイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、又はマイカがある。天然のものでも、合成されたものでもよい。

【0012】上記ゲスト分子は、主鎖及び/若しくは側鎖に1つ又は2つ以上の極性基を有している。極性基は、ゲスト分子の末端、又は分子鎖の途中若しくは側鎖に結合している。この中、極性基はゲスト分子の末端に結合していることが好ましい。これにより、粘土鉱物の層間距離をより大きく膨潤させることができる。

【0013】極性基とは、分子内で、電子が極在化しているがイオンまでには至らない基であって、粘土鉱物との間で水素結合を形成する性質を持った基である。その例として、表1に示すごとく、水酸基、ハロゲン基、カルボキシル基、チオール基、エポキシ基、エーテル基、又はアミノ基がある。

【0014】なお、本発明の極性基には、オニウムイオンは当然に含まれない。また、イミノ基、フォスフォニル基、スルフォニル基等の、上記「極性基」の定義には一応該当するが、分極の程度が相対的に強い基は、本発明において余り望ましくない。なぜなら、これらの基を含むゲスト分子は溶媒への溶解性が小さいために、あるいは溶媒時の高温安定性が劣るために、本発明にかかる製造方法において使用し難いからである。

【0015】

【表1】

表1：極性基の種類

極性基の名称	極性基の化学式
水酸基	-OH
ハロゲン基	-F -Cl -Br -I
カルボキシル基	-COOH
チオール基	-SH
エポキシ基	$\begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \quad \\ O \end{array}$
エーテル基	-O-
アミノ基	-NH ₂ -NH- -N-

【0016】上記ゲスト分子の分子長は、有機オニウムイオンと同じかそれよりも大きい。有機オニウムイオン

の分子長よりも小さい場合には、ゲスト分子が、有機オニウムイオンが粘土界面で存在する領域よりも外側へ突出しないため、粘土鉱物が、マトリクス中に分散しにくくなる。

【0017】上記ゲスト分子は、例えば、直鎖状若しくは分岐状の構造のオレフィン又はパラフィン、あるいは、直鎖状若しくは分岐状の構造で且つ主鎖及び／若しくは側鎖中に芳香環を有するオレフィン又はパラフィンである。即ち、ゲスト分子は、例えば、1以上の極性基を有し、かつ、飽和若しくは不飽和の直鎖状又は分岐状の構造を有するものである。その主鎖及び／又は側鎖に芳香環を含むこともある。

【0018】上記ゲスト分子としては、例えば、ラウリルアルコール（炭素数12）、ステアリルアルコール（炭素数18）、ステアリン酸（炭素数18）、ステアリルクロライド（炭素数18）等が特に好適である。また、両末端にOH、COOH、Cl、エポキシ基等の極性基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、又はこれらの水添物若しくは共重合体でもよい。

【0019】上記ゲスト分子は、その混合割合が大きくなるに連れて、粘土鉱物の層間が広く拡張される傾向にある。ゲスト分子の混合割合は、有機化された粘土鉱物1重量部に対して、0.5重量部以上であることが好ましい。0.5重量部未満の場合には、粘土鉱物の層間の膨潤が不十分となるおそれがある。

【0020】また、上記ゲスト分子の分子量は、100～100000であることが好ましい。100未満の場合には、粘土鉱物の層間の膨潤が不十分となるおそれがある。一方、100000を越える場合には、溶媒に不溶となったり、軟化点又は融点が粘土鉱物の分解点以上となってしまうおそれがある。

【0021】上記ゲスト分子の極性基は、少なくともその一部が粘土鉱物の層間に入り込んでいる。粘土鉱物の層間には、ゲスト分子のすべてが入り込む必要はない。例えば、ゲスト分子が分子量1000～10000程度のポリマーの場合には、ゲスト分子の10重量%以上が入り込めば、層間は十分に膨張する。10重量%未満の場合には、粘土鉱物の層間に膨潤が不十分となるおそれがある。

【0022】上記粘土複合材料は、そのまま複合材料として使用することができる。また、これを種原料として、上記有機オニウムイオン又はゲスト分子以外の合成樹脂添加することもできる。後者の場合には、粘土鉱物の層間距離は、更に拡大していることが一層好ましい。これは、粘土鉱物を合成樹脂の中に均一に分散させるためである。

【0023】上記合成樹脂は、有機オニウムイオンと同種、又はゲスト分子と同種のものでよい。また、有機オニウムイオン及びゲスト分子とは異なる他種の合成樹

脂でもよい。かかる他種の合成樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブテン、アクリル樹脂、ポリウレタン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体などがあるが、これらに限定されない。

【0024】次に、上記粘土複合材料を製造する方法としては、例えば、粘土鉱物を、炭素数6以上の有機オニウムイオンに接触させることにより、上記粘土鉱物と上記有機オニウムイオンとの間にイオン結合を形成して上記粘土鉱物を有機化し、次に、上記粘土鉱物を、主鎖或いは側鎖に極性基を有し、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも大きいゲスト分子に接触させることにより、上記粘土鉱物の層間に、上記ゲスト分子の少なくとも一部を入り込ませて、粘土鉱物との間に水素結合を形成することを特徴とする粘土複合材料の製造方法がある。

【0025】本発明の製造方法において最も注目すべきことは、粘土鉱物に有機オニウムイオンを接触させることにより粘土鉱物を有機化させた後、更に極性基を有するゲスト分子を接触させることである。

【0026】まず、上記粘土複合材料を有機オニウムイオンと接触させるに当たっては、例えば、有機オニウムイオンを含む水溶液中に粘土鉱物を浸漬した後、該粘土鉱物を水洗して過剰な有機オニウムイオンを除去する方法がある。

【0027】次に、上記有機化された粘土鉱物をゲスト分子に接触させるに当たっては、例えば、①ゲスト分子を溶解した溶媒の中に、粘土鉱物を入れることにより行う方法、②軟化又は熔融したゲスト分子の中に、粘土鉱物を入れることにより行う方法がある。

【0028】前者の①の方法によれば、室温でゲスト分子を粘土鉱物の層間に入り込ませることができる。この方法において使用し得る溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、オクタン等の非極性溶媒がある。上記有機化された粘土鉱物及びゲスト分子は、溶媒の中に、10～90重量%となるように添加することが好ましい。90重量%を越える場合には、両者の混合が不十分となるおそれがある。一方、10重量%未満の場合には、溶媒の揮発に長時間を要するおそれがある。

【0029】一方、後者の②の方法において、ゲスト分子を軟化又は熔融させるためには、ゲスト分子を軟化温度又は熔融温度と同じか又はそれよりも高温に加熱する。この加熱は、ゲスト分子及び粘土鉱物が分解せず、安定に存在する程度の温度において行う。例えば、加熱温度は、250℃以下であることが好ましい。250℃を越える場合には、有機化された粘土鉱物が分解するおそれがある。

【0030】尚、有機化された粘土鉱物とゲスト分子との接触時間は、0.1～1時間が好ましい。0.1時間

未満の場合には、粘土鉱物の層間距離を大きくすることができないおそれがある。一方、1時間を越える場合には、それに見合う効果は期待できない。

【0031】

【作用及び効果】本発明の粘土複合材料においては、図1(b)に示すごとく、粘土鉱物7の層間に、極性基10を有するゲスト分子1を入り込ませている。そして、このゲスト分子1は、粘土鉱物7のシリケート基と水素結合する。そのため、ゲスト分子1は、粘土鉱物7の極性により排除されることはなく、粘土鉱物7の層間に留まる。そして、このゲスト分子は、有機オニウムイオンと分子長が同じか又はそれよりも大きいいため、層間に留まって、粘土鉱物7の層間距離を大きくし、膨潤させる。

【0032】これに対して、ゲスト分子を用いていない従来の粘土複合材料においては、図1(a)に示すごとく、粘土鉱物7が、有機オニウムイオン6とイオン結合しているのみである。有機オニウムイオン6は粘土鉱物7の層間に、ゲスト分子の取り込み可能な一定のスペースを有している。しかし、これでは、粘土鉱物の粘土層は、親水性のシリケート骨格であるため、ゲスト分子とは元来なじみが悪く、排除してしまう。また、層間には、1層の有機オニウムイオンが介入した分だけしか拡張せず、膨潤にも限界がある。

【0033】また、ゲスト分子を多量に導入すればするほど、層間は広く膨潤する(表2参照)。そのため、上記ゲスト分子の存在は、粘土鉱物の層間を無制限に膨潤させた無限膨潤の状態とする。従って、ゲスト分子のマトリックスの中においても、粘土鉱物の各分子が集合することなく、分子レベルで均一に分散することとなる。

【0034】また、粘土鉱物は無限膨潤の状態にあるため、その表面積は、従来の限定膨潤の場合に比べて著しく拡大する。そのため、ガス又は液体(水、オイル等)に対する遮断性が高い。また、ゲスト分子は、粘土鉱物の存在により、挙動が制限される。そのため、ゲスト分子鎖(マトリックス分子鎖)の絡み合いがほぐれにくくなる。それ故、部材の引っ張り強度、弾性率等の機械的強度が高くなる。また、耐クリープ性が向上する。

【0035】次に、本発明の粘土複合材料の製造方法においては、まず、粘土鉱物に有機オニウムイオンを接触させている。これにより、粘土鉱物の層間に、ある程度のスペースが確保される。その後、更に極性基を有する上記ゲスト分子を接触させている。上記の粘土鉱物の層間のスペースは、分子長の大きいゲスト分子が入り込むのに十分なスペースである。そのため、粘土鉱物の層間のスペースは、ゲスト分子の介入により、更に膨潤する。

【0036】従って、上記の2工程により、粘土鉱物の層間は十分に膨潤する。そのため、ゲスト分子のマトリックスの中に、粘土鉱物を均一に分散させることができ

る。また、ゲスト分子に水素結合性の極性基を導入することは、比較的容易である。そのため、安価に、大きな層間距離を有し、膨潤した粘土複合材料を得ることができる。

【0037】本発明によれば、極性の低いポリマー中に粘土鉱物を分子レベルで分散させることにより、大きな層間距離を有し、膨潤した、粘土複合材料及びその製造方法を提供することができる。

【0038】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例にかかる粘土複合材料について説明する。本例の粘土複合材料は、図1(b)に示す如く、有機オニウムイオン6がイオン結合して有機化された粘土鉱物7と、両末端に極性基10を有するゲスト分子1とからなる。ゲスト分子1は、少なくともその一部が粘土鉱物7の層間に入り込んでいる。ゲスト分子1の極性基10は、粘土鉱物7と水素結合を形成している。

【0039】粘土鉱物は、ナトリウム型モンモリロナイト(山形県産、イオン交換容量120meq/100g)である。有機オニウムイオンは、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドであり、その炭素数は38である。ゲスト分子は、炭素数平均210、分子量約3000の水素添加ポリブタジエンであり、その両末端には水酸基(OH)が結合している(商標名ポリテールH、三菱化学(株))。以下、これをポリテールHという。

【0040】次に、上記粘土複合材料の製造方法について説明する。まず、モンモリロナイト20.0gを80℃の水2000mlに分散させた。次に、ジステアリルメチルアンモニウムクロライド21.0gを80℃の水1500mlに溶解した。この両方の水溶液を一気に混合した。その沈澱物を濾別した沈澱物を80℃の水で2回洗浄した。

【0041】その後水を蒸発させることにより、ジステアリルジメチルアンモニウムイオンとイオン結合して有機化されたモンモリロナイトを得た。以下、これをDSDM-モンモリロナイトという。灼残法により求めたDSDM-モンモリロナイト中の無機含量は、54.2重量%であった。X線回折法により、モンモリロナイトの層間距離を測定して、膨潤挙動を観察した。DSDM-モンモリロナイトの層間は、32.8Åであった。

【0042】次に、溶媒としてのトルエン20gの中に、上記ポリテールH1g及びDSDM-モンモリロナイト1gを添加し、6時間混合した。ポリテールHの混合割合は、DSDM-モンモリロナイト1.0重量部に対して、1.0重量部である。次に、減圧下においてトルエンを蒸発させた。これにより、粘土複合材料を得た。X線回折法により、粘土複合材料におけるモンモリロナイトの層間距離を測定したところ、38.7Åであ

った。

【0043】このことから、水素添加ポリブタジエンに水酸基を導入したポリテールHを添加することにより、無添加の場合に比べて、モンモリロナイトの層間距離が膨潤することがわかる。

【0044】実施例2

本例においては、ゲスト分子であるポリテールHの混合割合を変化させて、粘土複合材料を製造した。その他の粘土複合材料は、実施例1と同様である。粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間距離を、X線回折法により測定した。その結果を表2に示した。

表2

ポリテールH/DSDM-モンモリロナイトの混合割合(重量比)	モンモリロナイトの層間距離(Å)
0 (DSDM-モンモリロナイトのみ)	32.8
0.5	37.1
1.0	38.7
1.5	41.6
2.0	41.8
3.0	42.9
5.0	62.1
10.0	-明確なピークがない

【0047】実施例3

本例においては、ゲスト分子に導入する極性基の種類、及びゲスト分子の分子量を変えて、粘土複合材料を製造した。極性基の種類、ゲスト分子の分子量は、表3に示した。その他は、実施例1と同様である。粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間距離をX線回折法により測定した。測定結果を、表3に示した。

【0048】同表より知られるように、ゲスト分子であ

表3

末端基の構造	分子量	層間距離(Å)
OH	3000	42.4
OH	1500	47.7
COOH	1500	53.8
OCH ₂ CHCH ₂ O	3000	40.5
Cl	3000	40.3

【0050】比較例1

本比較例の粘土複合材料は、極性基のないゲスト分子(パードマン社製液状ブチルゴム 商品名カレン800)を種々の混合割合でDSDM-モンモリロナイトに加えたものである。その他は、実施例1と同様である。

【0045】同表より、ポリテールHの混合割合が増加するに連れて、モンモリロナイトの層間距離が大きくなることがわかる。ポリテールHの混合割合が、DSDM-モンモリロナイト1重量部に対して、10.0重量部の場合には、明確なピークが観察できなかった。これは、層間距離が、測定限界の88Åを越えているからである。以上より、極性基を有するゲスト分子を多量に添加するに連れて、粘土鉱物の層間距離が拡大することがわかる。

【0046】

【表2】

るポリテールHの分子量が、1500、3000の場合には、ほぼ同程度の大きい層間距離であった。また、極性基が、水酸基(OH)、カルボキシル基(COOH)、エポキシ基の場合にも、層間距離は40Å以上と高かった。

【0049】

【表3】

各種粘土複合材料における粘土鉱物の層間距離は、表4に示した。同表より知られるように、多量にゲスト分子を加えても、粘土鉱物の層間は、拡張しないことがわかる。

【0051】

【表4】

表4

カレン800/DSDM-モンモ リロナイトの混合割合(重量比)	モンモリロナイト の層間距離(Å)
0(DSDM-モンモリロナイトのみ)	32.8
1.0	33.1
1.5	32.8
2.0	32.8
3.0	33.7
5.0	33.8
10.0	33.8

【0052】実施例4

本例の粘土複合材料は、有機オニウムイオンとしてステアリンアンモニウムイオン（炭素数18）を用いたものである。ゲスト分子の混合割合は、有機化された粘土鉱物1重量部に対して、1重量部である。その他は、実施例1と同様である。

【0053】この粘土複合材料の層間距離は、35.6 Åであった。このことから、上記の有機オニウムイオンを用いた場合にも、実施例1と同様に大きな層間距離となることがわかる。

【0054】実施例5

本例の粘土複合材料は、有機オニウムイオンとしてラウリルアンモニウムイオン（炭素数12）を、ゲスト分子としてステアリン酸（炭素数18）を用いたものである。ゲスト分子の混合割合は、有機化された粘土鉱物1重量部に対して、10重量部である。その他は、実施例1と同様である。

【0055】この粘土複合材料の層間距離は、42.0 Åであった。このことから、ゲスト分子として、非ポリマーであるステアリン酸を用いた場合にも、粘土鉱物の層間距離が大きくなることがわかる。

【0056】実施例6

本例の粘土複合材料は、粘土鉱物としてマイカを用いたものである。ゲスト分子の混合割合は、有機化された粘土鉱物1重量部に対して、1重量部である。その他は、実施例1と同様である。この粘土鉱物の層間距離は、41.0 Åであった。このことから、上記の粘土鉱物を用いた場合にも、実施例1と同様に、大きな層間距離となることがわかる。

【0057】実施例7

本例の粘土複合材料は、粘土鉱物としてサポナイトを用いたものである。その他は、実施例4と同様である。この粘土鉱物の層間距離は、37.8 Åであった。

【0058】実施例8

本例の粘土複合材料は、有機オニウムイオンとしてラウリル酸アンモニウムイオンを、ゲスト分子として両末端がエポキシ基のポリマー（三菱化学（株）製商品名ポリ

テールEP）（炭素数約200、融点56～59℃）を用いたものである。ゲスト分子の混合割合は、有機化された粘土鉱物1重量部に対して、1重量部である。その他は、実施例1と同様である。

【0059】上記粘土複合材料を製造するに当たっては、まず、モンモリロナイト20gを80℃の水200mlに分散させた。次に、ラウリル酸アンモニウムイオン6.2gを80℃の水1500mlに溶解した。この両方の水溶液を一気に混合した。その沈澱物を濾別した沈澱物を80℃の水で2回洗浄した。これにより、ラウリン酸アンモニウムイオンとイオン結合して有機化されたモンモリロナイトを得た。以下、これをLA-モンモリロナイトという。次に、ゲスト分子を100℃に加熱溶解して、その中に、上記のLA-モンモリロナイトを加え、6時間混合した。これにより、上記の粘土複合材料を得た。

【0060】粘土鉱物の層間距離は、48.0 Åであった。このことから、ゲスト分子の溶解液の中に、LA-モンモリロナイトを加えた場合にも、層間を大きく拡張させることができることがわかる。

【0061】比較例2

本比較例においては、有機オニウムイオンとしてブチルアンモニウムイオン（炭素数4）を、ゲスト分子としてステアリンアルコール（炭素数18）を用いた。ゲスト分子の混合割合は、有機化された粘土鉱物1重量部に対して、10重量部である。その他は、実施例1と同様である。

【0062】この粘土鉱物の層間距離は、13.8 Åであった。これは、有機オニウムイオンであるブチルアンモニウムイオンの炭素数が4と小さいため、粘土鉱物の層間が膨潤しなかったためであると思われる。

【0063】比較例3

本比較例においては、粘土鉱物としてマイカ、ゲスト分子としてオクタデカン（炭素数18）を用いた。ゲスト分子の混合割合は、有機オニウムイオンと結合した粘土鉱物1重量部に対して、10重量部である。その他は、実施例1と同様である。

【0064】この粘土鉱物の層間距離は、33.2 Åであった。これは、ゲスト分子がオクタデカンであり、末端官能基のない非ポリマーであるため、親水性の粘土鉱物となじみが悪く、その粘土層表面から排除されたことにより、粘土鉱物の層間が拡張しなかったためであると思われる。

【0065】尚、上記の実施例1、4～8、比較例2、3の粘土複合材料の組成、粘土鉱物の層間距離について、表5にまとめて示した。

【0066】

【表5】

表5

	有機オニウムイオン	粘土鉱物	ゲスト分子	ゲスト分子の混合重量比	粘土鉱物の層間距離 (Å)
実施例1	ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	モンモリロナイト	両末端OH基のポリオレフィン (分子量3000)	1	38.7
実施例4	ステアリルアンモニウムイオン	モンモリロナイト	両末端OH基のポリオレフィン (分子量3000)	1	35.6
実施例5	ラウリルアンモニウムイオン	モンモリロナイト	ステアリン酸	10	42.0
実施例6	ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	マイカ	両末端OH基のポリオレフィン (分子量3000)	1	41.0
実施例7	ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	サボナイト	両末端OH基のポリオレフィン (分子量3000)	1	37.8
実施例8	ラウリン酸アンモニウムイオン	モンモリロナイト	両末端がエポキシ基のポリマー (融点56～59℃)	1	48.0
比較例2	ブチルアンモニウムイオン	モンモリロナイト	ステアリルアルコール	10	13.8
比較例3	ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	マイカ	オクタデカン	10	33.2

ゲスト分子の混合重量比；有機化した粘土鉱物1重量部に対するゲスト分子の混合割合（重量比）

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）従来の粘土複合材料、及び（b）本発明の粘土複合材料における、作用効果を示す説明図。

【符号の説明】

- 30 1... ゲスト分子,
10... 極性基,
6... 有機オニウムイオン,
7... 粘土鉱物,

【図 1】

